ÜBER

DIE QUANTITATIVE BESTIMMUNG

DES

FLUORS.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOCTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FACULTÄT DER UNIVERSITÄT ROSTOCK

VORGELEGT

VON

OTTO WILLIAM FELIX OETTEL.

MIT EINER FIGURENTAFEL.

DRESDEN,
DRUCK VON B. G. TEUBNER.
1886.

Referent: Herr Prof. Dr. JACOBSEN.

Wegen der grossen Affinität des Fluors zum Silicium und zu allen anderen Stoffen, aus denen Apparate hergestellt werden können, bietet die quantitative Bestimmung dieses Elementes ganz besondere Schwierigkeiten. Abgesehen von dem rein wissenschaftlichen Interesse, welches sich an die Analyse der Fluorverbindungen knüpft, ist dieselbe von der grössten Bedeutung für die Technik. Deutschland allein gebraucht zur Darstellung des Milchglases jährlich mehr als 50 000 Centner Kryolith, grosse Quantitäten desselben Minerals finden Anwendung zur Gewinnung von Aluminium und Soda. Bereits seit alten Zeiten ist der Flussspath als vorzügliches Schmelzmaterial geschätzt, neuerdings wird er nach hunderttausenden von Centnern zum Ersatz des Marmors in der Glasfabrikation gebraucht wegen der viel leichteren Schmelzbarkeit der so dargestellten Producte. Schliesslich findet die Flusssäure als Aetzmittel für Glas zu wissenschaftlichen wie praktischen Zwecken die ausgedehnteste Anwendung. Wegen des Mangels genauer und schnell ausführbarer Bestimmungsmethoden werden die genannten Fluorverbindungen zur Zeit nicht nach der Analyse, sondern lediglich nach dem äusseren Ansehen gehandelt. Neuere Untersuchungen haben ergeben, dass das Fluor nicht selten in den Mineralien anzutreffen ist, bei deren Bildung es überhaupt nach der Ansicht vieler Forscher eine nicht unwesentliche Rolle gespielt hat. Dass man es hier so lange übersehen hat, ist einzig und allein den mangelhaften analytischen Methoden zuzuschreiben. In diesem Umstand ist es ferner begründet, dass sogar die Meinungen der Chemiker über die Grösse des Atomgewichtes des Fluors getheilte sind, indem sowohl natürliche als auch künstliche Verbindungen existiren, in welchen dieses Element, entgegen der meist angenommenen Einwerthigkeit, zweiwerthig aufzutreten scheint.

Im Nachfolgenden wird es einerseits unternommen, die bisher beschriebenen Bestimmungsmethoden des Fluors zusammenzustellen und zu besprechen, andererseits wird ein neuer Weg angegeben, welcher die quantitative Ermittelung dieses Elementes auf einfache und wenig zeitraubende Weise gestattet.

I.

Die bisher beschriebenen Methoden.

Die Schwierigkeiten der Fluorbestimmung liegen einerseits darin, dass die Anwesenheit vieler Säuren störend wirkt, indem complicirte, leicht Verluste bedingende Trennungen erforderlich werden, anderntheils in dem Umstand, dass unlösliche Fluoride nicht auf die gewöhnliche Weise durch Säuren in Lösung gebracht werden dürfen, sondern hierzu umständliche Wege eingeschlagen werden müssen; endlich ist die Verbindungsform des Fluors, in welche man es behufs weiterer Bestimmung mit Vorliebe zunächst überführt, das Fluorsilicium, ausserordentlich empfindlich gegen die verschiedensten Agentien, besonders gegen Wasser.

Angesichts dieser Schwierigkeiten begnügt man sich in vielen Fällen mit der indirecten Bestimmung, man ermittelt in einer Substanz alle Bestandtheile, welche ausser dem Fluor darin vorkommen, und berechnet letzteres aus der Differenz von 100, bez. so, dass man den Ueberschuss der Basen, welcher sich den gefundenen Mengen Säure gegenüber vorfindet, als Fluoride in Rechnung bringt. Natürlich lässt sich jeder derartigen Bestimmung der gerechtfertigte Vorwurf machen, dass sich bei ihr alle Versuchsfehler addiren, welche bei der Ermittelung sämmtlicher übrigen Bestandtheile auftreten. Der durch Differenz berechnete Fluorgehalt kann demnach nur in seltenen Fällen Anspruch auf Genauigkeit machen und zwar um so weniger, je mehr Bestandtheile ausser dem Fluor vorhanden und je weniger scharf die zur Bestimmung derselben verwendeten Methoden sind. Bei dem in der Technik wohl am häufigsten vorkommenden Fall, der Fluorbestimmung in einem Handelsflussspath, lässt sich die Berechnung des Fluors aus der Differenz überhaupt nicht anwenden, weil zur Zeit noch keine Methode existirt, die in jedem käuflichen Flussspath vorkommende Kieselsäure direct zu ermitteln.

Bei der directen Bestimmung des Fluors geht man entweder darauf aus, dasselbe als unlösliches Fluorid zu fällen, oder man benutzt sein Vereinigungsbestreben zum Silicium und führt es in $SiFl_4$ über. Hiernach lassen sich die Methoden in folgender Weise classificiren:

A. Fluorbestimmung in löslichen Verbindungen.

1. Fällung als $CaFl_2$, $BaFl_2$, $PbFl_2$ (Berzelius).
2. Fällung als $Fe_2Fl_6, 2KFl$ nach Guyot.
3. Fällung als $BaSiFl_6$ oder K_2SiFl_6 (Rose, Tammann).

B. Fluorbestimmung in Verbindungen, welche beim Erhitzen mit Quarz und concentrirter Schwefelsäure $SiFl_4$ entwickeln.

4. Methode von Wöhler, Bestimmung des $SiFl_4$ aus dem Gewichtsverlust.
5. Methode von v. Kobell durch Ermittelung der Gewichtsabnahme böhmischen Kaliglases.
6. Methode von Liversidge, Absorption des $SiFl_4$ in Ammoniak.
7. Methode von Tammann, Ueberführung des $SiFl_4$ in K_2SiFl_6.
8. Methode von Penfield, Ueberführung des $SiFl_4$ in K_2SiFl_6 mittelst Chlorkaliumlösung, Titration der hierbei auftretenden Salzsäure.
9. Methode von Fresenius, Bestimmung des $SiFl_4$ aus der Gewichtszunahme von Absorptionsrohren, welche nassen Bimstein und Natronkalk enthalten

C. Fluorbestimmung in Silicaten.

A.

1. Fällung des Fluors als $CaFl_2, BaFl_2, PbFl_2$.

Die beschränkte Anwendungsfähigkeit dieser Methode wird genügend dadurch charakterisirt, dass die angeführten Fluoride des Calciums, Bariums und Bleis in sauren Flüssigkeiten nicht unlöslich sind, in neutraler oder alkalischer Lösung aber noch viele andere Säuren mit den genannten Metallen Niederschläge geben. Es ist daher Bedingung, dass alle solche Säuren fehlen und das Fluor womöglich in der Form von Alkalifluorid vorhanden ist. Man setzt alsdann zur neutralen Lösung Chlorcalcium und erhält einen durchscheinenden gelatinösen Niederschlag von $CaFl_2$, der sich schwer absetzt und schlecht auswaschen lässt; bei Siedhitze gefällt, ist er etwas dichter. Da Ammonsalze den Niederschlag merklich lösen, so entfernt man dieselben erst aus der Flüssigkeit durch Kochen mit Soda. Den Ueberschuss der letzteren zu beseitigen, ist unnöthig, sogar unvortheilhaft, man fällt vielmehr direct ein Gemenge von $CaFl_2$ und $CaCO_3$, welches sich leichter auswaschen lässt, als das reine Fluorid; aus diesem Grunde erweist sich ein Sodazusatz auch bei Abwesenheit von Ammonsalzen nützlich. Der erhaltene Niederschlag wird im Platintiegel geglüht, darauf durch verdünnte Essigsäure von CaO und $CaCO_3$ befreit, abermals geglüht und als $CaFl_2$ gewogen.

Rose* sagt hierzu: „Die Resultate, welche man auf diese Weise erhält, sind genau. Man hat weniger als ½ % Verlust an Fluor.“

* Rose-Finkener, Handbuch der analytischen Chemie, 6. Aufl., S. 567.

Die Fällung des Fluors als $BaFl_2$ oder $PbFl_2$ bietet vor dem $CaFl_2$ kaum irgend welche Vortheile und ist ausserdem beschränkter in der Anwendungsfähigkeit, da noch mehr Säuren störend wirken.

2. Methode von Guyot.*

Guyot hat eine Titration löslicher Fluorverbindungen auf die Thatsache gegründet, dass Eisenchlorid in einer Fluorkaliumlösung einen Niederschlag hervorruft, welcher alles Fluor als $Fe_2Fl_6,2KFl$ enthält und ohne Einwirkung auf die gewöhnlichen Eisenreagentien ist. Als Indicator benutzt Guyot bernsteinsaures Ammon und lässt bei der Titration so lange eine auf reines Fluorkalium gestellte Eisenchloridlösung zufliessen, bis der rothbraune Niederschlag von bernsteinsaurem Eisenoxyd entsteht.

Beleganalysen finden sich in der Abhandlung nicht, so dass man kein Urtheil über die Brauchbarkeit und Genauigkeit der Methode gewinnt.

3. Fällung als $BaSiFl_6$ oder K_2SiFl_6.

Bringt man die saure Auflösung eines Fluorids mit Kieselsäure zusammen, so entsteht Kieselfluorwasserstoffsäure, welche sich als Barium- oder Kaliumsalz in wägbarer Form abscheiden lässt. Um in dieser Weise das Fluor zu bestimmen, bringt man nach Rose** zur Auflösung des Fluorids eine verdünnte Lösung von Wasserglas, säuert an und fällt nach einiger Zeit mit Chlorbarium unter Zusatz von absolutem Alkohol. Das gefällte $BaSiFl_6$ wird mit 50procentigem Alkohol ausgewaschen, bei 100° getrocknet und gewogen. Ueber die Genauigkeit der Methode, welche Abwesenheit von Schwefelsäure bedingt, finden sich keine Angaben.

Nach neueren Untersuchungen von Tammann*** ist die Ueberführung des Fluors in Kieselfluorbarium nicht so einfach, erfordert im Gegentheil eine Anzahl Vorsichtsmassregeln. Zunächst muss der Alkoholzusatz bedeutender sein und deshalb ein in Alkohol lösliches Bariumsalz verwendet werden, z. B. das Acetat. Da sich leicht ein Theil des Fluors als $BaFl_2$ abscheidet, so muss nach dem Eindampfen der gesammte Rückstand mit Bromwasserstoffsäure digerirt werden, um diesen Fehler wieder zu beseitigen. Schliesslich ist es zweckmässig, das Kieselfluorbarium für die Wägung in Bariumsulfat überzuführen. (Ueber weitere Einzelheiten vergl. die citirte Abhandlung.)

* Comptes rendus 71, 274.

** Rose-Finkener, S. 570.

*** Zeitschrift für analytische Chemie 24, 328.

Als einen empfehlenswerthen Weg zur Bestimmung des Fluors in löslichen Verbindungen giebt Tammann (l. c.) folgenden an:

Man fügt zur Lösung Kieselsäure und Salzsäure, versetzt nach einiger Zeit mit essigsaurem Kalium, giebt Alkohol hinzu und filtrirt das gefällte Kieselfluorkalium ab. Es wird mit Alkohol ausgewaschen, sammt dem Filter in einen Kolben gebracht und nach Stolba* mit Kalilauge titrirt. Die mitgetheilten Beleganalysen sind befriedigend. Auf unlösliche Fluoride, wie Flussspath und Kryolith, lässt sich das Verfahren nicht anwenden, da in diesem Falle die Ueberführung des Fluors in K_2SiFl_6 unvollständig ist.

B.

Die zweite Gruppe von Bestimmungsmethoden des Fluors, welche allgemeinerer Anwendung fähig ist als die erste, beruht auf der Ueberführung des Fluors in Fluorsilicium, dessen Menge in verschiedener Weise quantitativ ermittelt wird.

Wenn man eine durch Säuren zersetzbare Fluorverbindung mit Kieselsäure in der Form von Quarz, Sand, Glaspulver mischt und mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, so entwickelt sich bekanntlich $SiFl_4$. Vielfache vergebliche Versuche des Verfassers, das Fluor vollständig in diese Verbindung überzuführen, zeigten, dass aus dem angegebenen Gemisch beim Manipuliren in der gewöhnlichen Weise neben Fluorsilicium stets Fluorwasserstoffsäure auftritt. Letztere greift die Glaswand des Zersetzungskolbens sowie die Gasableitungsrohre stark an und verursacht Verluste durch Bildung von $NaFl$ oder $CaFl_2$ aus dem Glase. Es löst sich ferner das Fluorsilicium etwas in der Schwefelsäure und kann daraus nicht durch einfaches Erhitzen entfernt werden, man muss vielmehr einen Luftstrom durch die heisse Säure streichen lassen. Dies wiederum bedingt andere Fehlerquellen und Uebelstände: das fortgeführte Gas enthält Schwefelsäuredämpfe beigemengt, welche natürlich vor der Gewichtsbestimmung des Fluorsiliciums abgeschieden werden müssen. Schliesslich hat man zu kämpfen mit der Empfindlichkeit des Gases gegen die geringsten Spuren von Wasser. Bei Gegenwart genügender Mengen des letzteren entsteht Kieselfluorwasserstoffsäure, bei ungenügenden Mengen bildet sich eine fluorhaltige Kieselsäure als weisses Pulver, Schiff's Siliciumoxyfluohydrin. Der während der Operation durch den Entwickelungskolben gesaugte Luftstrom muss daher sorgfältig getrocknet sein.

---

* Journal für practische Chemie 89, 129.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass auch aus ziemlich hochprocentiger Schwefelsäure beim Erhitzen, besonders in einem Gasstrom, eine sehr verdünnte Säure abdestillirt; da nun Fluorsilicium von letzterer zersetzt wird, so folgt daraus, dass die zur Analyse benutzte Schwefelsäure reines Monohydrat sein muss.

Aber selbst die Anwendung der chemisch reinen Säure vermeidet diesen Uebelstand noch nicht. Die Bildung des Fluorsiliciums geht vor sich nach der Gleichung

$$SiO_2 + 4HFl = SiFl_4 + 2H_2O.$$

Das bei der Reaction entstehende Wasser verdünnt demnach die vordem concentrirte Schwefelsäure und giebt Veranlassung zum Auftreten der erwähnten Verluste. Man muss daher die Säure nicht nur hochconcentrirt nehmen, sondern auch ein so grosses Quantum verwenden, dass durch das Reactionswasser keine wesentliche Verdünnung eintritt; selbstverständlich wachsen hierdurch die Fehler, welche durch die Absorption bedingt sind.

Um die Menge des entwickelten Fluorsiliciums zu erfahren, sind verschiedene Wege eingeschlagen worden; der älteste ist die

4. Methode von Wöhler.*

Wöhler giebt selbst Folgendes an: „Man mischt das abgewogene Mineral, wenn es nicht schon ein Silicat enthält, sehr innig mit reiner Kieselsäure, füllt das Gemenge in einen kleinen auf die Wage passenden Kolben, mischt gekochte, höchst concentrirte Schwefelsäure hinzu und verschliesst nun das Gefäss rasch mit einem Kork, durch welchen ein kleines, mit geschmolzenem Chlorcalcium gefülltes und zu einer feinen Spitze ausgezogenes Rohr luftdicht gesteckt ist. Der ganze Apparat wird gewogen und dann so lange einer geeigneten Temperatur ausgesetzt, als noch Fluorkiesel weggeht. Zur Entfernung der letzten Antheile bringt man ihn zuletzt unter die Glocke der Luftpumpe. Der Gewichtsverlust ist Fluorkiesel, woraus der Fluorgehalt berechnet wird. Ich habe auf diese Weise den Fluorgehalt des Flussspaths bestimmt und bis auf die erste Decimale übereinstimmend gefunden.“

Die Anwendbarkeit der Methode dürfte sich nur auf solche Fluoride beziehen, die zu ihrer Zersetzung keine sehr hohe Temperatur erfordern, da andernfalls sicher bedeutende Mengen Schwefelsäure aus dem Apparat mit entweichen und so Veranlassung zu falschen Resultaten geben würden. Fresenius modificirt aus diesem Grunde den

* Pogg. Annalen 1839, 87.

Apparat so, dass das aufgesetzte Rohr ausser Chlorcalcium noch wasserfreien Kupfervitriol enthält, gleichzeitig verwirft er das Evacuiren und leitet statt dessen einen Luftstrom durch den Zersetzungskolben.

Der Wöhler'schen Methode, in beiden Formen, muss vorgeworfen werden, dass sich bei der Schwere des Apparates, welche die Maximalbelastung der gewöhnlichen chemischen Wagen überschreitet, Wägefehler nicht vermeiden lassen; für kleine Fluormengen dürfte sie daher wenig zuverlässig sein.

5. Methode von v. Kobell.*

Man bringt das Fluorid mit concentrirter Schwefelsäure in einen Platintiegel und überdeckt diesen mit einem gewogenen Glockentrichter aus Kaliglas derart, dass beim Erhitzen alle gebildete Flusssäure durch dieses Rohr entweichen muss. Man erwärmt und steigert allmählich die Hitze so, dass der grösste Theil der Schwefelsäure abraucht. Nach beendigtem Versuch wird der Glockentrichter in Salzsäure gestellt, gut gereinigt, getrocknet und gewogen. Der Gewichtsverlust ist Glasmasse. Da der Kieselsäuregehalt des Glases bekannt ist, so berechnet man die in dem aufgelösten Glase enthaltene Menge Kieselsäure und hieraus das Fluor. Enthält das Fluorid selbst schon Kieselsäure, so muss diese mit in Rechnung gebracht werden. v. Kobell erhielt bei der Analyse von Triplit übereinstimmende Resultate, bei Flussspath und Kryolith jedoch nicht, was er der schweren Zersetzbarkeit dieser Mineralien zuschreibt sowie dem Umstand, dass sein Apparat keine Bewegung des Tiegelinhaltes gestattet.

Wenn es auch wahrscheinlich ist, dass bei dem soeben beschriebenen Verfahren das Glas gleichmässig aufgelöst wird, so ist doch dafür der Beweis noch nicht erbracht; es ist sehr leicht möglich, dass sich die zersetzende Wirkung der Flusssäure in erster Linie auf die im Glas enthaltenen Basen erstreckt, der beobachtete Gewichtsverlust sich also aus mehr Basis und weniger Kieselsäure addirt, als es der Zusammensetzung des Glases nach sein müsste.

Es ist geradezu constatirt worden, dass die Einwirkung der Flusssäure auf die einzelnen Silicate eine verschiedene ist, und zwar derartig, dass ihre Anwendung bei Gesteinsanalysen bis zu einem gewissen Grade die Trennung der Gemengtheile ermöglicht. Bei kieselsäurehaltigen Mineralien dürfte die Methode unbrauchbar sein, da man zur Zeit nicht im Stande ist, allgemein Kieselsäure bei Gegenwart von Fluor genau zu bestimmen.

* Journal für practische Chemie 92, 385.

Es folgen nun die Methoden, bei welchen das Fluorsilicium in irgend einer Weise zur Wägung gebracht wird. Dieselben haben ohne Zweifel einen grösseren Anspruch auf Genauigkeit.

6. Methode von Liversidge.*

Die Substanz wird bei Gegenwart von Kieselsäure mit concentrirter Schwefelsäure in einer tubulirten Platinretorte erhitzt, anfangs im Wasserbad, dann bei 160°. Das entwickelte Fluorsilicium fängt man in Ammoniak auf und leitet schliesslich einen Luftstrom durch den Apparat, um die letzten Spuren zur Absorption zu bringen. Die Ammoniakflüssigkeit dampft man hierauf in einer Platinschale soweit ein, bis sich die anfangs gelatinös abgeschiedene Kieselsäure wieder gelöst hat, fügt Chlorkalium und Alkohol zu und bestimmt das abgeschiedene Kieselfluorkalium.

Analytische Belege führt Liversidge nicht an, doch will er bei verschiedenen Analysen einer und derselben Substanz Resultate erhalten haben, die selten um mehr als 0,05 % differirten.

Verfasser hat aus Mangel an einer Platinretorte diese Methode nicht controlirt; es dürften derselben wohl aber alle die Fehler anhaften, welche theils schon erwähnt sind, theils im Nachfolgenden noch erörtert werden.

7. Methode von Tammann.**

Auch Tammann führt das entwickelte Fluorsilicium über in K_2SiFl_6. Er fand, dass $SiFl_4$ beim Einleiten in Wasser nicht die theoretische Menge Kieselfluorwasserstoffsäure bildet, sondern weniger, und dass diese Verluste darauf beruhen, dass kleine Mengen der bereits früher (S. 7) erwähnten fluorhaltigen Kieselsäure entstehen, welche nicht durch Wasser, wohl aber durch Kalilauge zerlegt wird. Aus diesem Grunde dampft er die wässerige, zur Absorption verwendete Flüssigkeit mit Kalilauge zur Trockne, behandelt den Rückstand mit Salzsäure, um Kieselfluorwasserstoffsäure zu regeneriren, stumpft die freie Salzsäure mit essigsaurem Kalium ab und setzt der Flüssigkeit das dreifache Volumen 80procentigen Alkohols zu. Nach 2—3 Stunden wird das Kieselfluorkalium abfiltrirt, mit Alkohol ausgewaschen und nach Stolba titrirt. Die in der Originalabhandlung angeführten Analysen ergeben, dass man auf diese Weise das Fluor bis auf etwa ½ % des Gesammtgehaltes bestimmen kann.

---

* Chemical News 24, 226.

** Zeitschrift für analyt. Chemie 24, 340.

8. Methode von Penfield.*

Penfield bringt die fluorhaltige Substanz in einen Kolben, zusammen mit 10 gr Quarzpulver und 30 – 40 cc kalter concentrirter Schwefelsäure. Der Kolben besitzt einen doppelt durchbohrten Stopfen, so dass man während der Operation einen trockenen Luftstrom durchleiten kann. Das entweichende Gas streicht zuerst durch ein leeres, mit Wasser gekühltes U Rohr, in welchem sich die mitgerissenen Schwefelsäuredämpfe condensiren sollen, dann gelangt es in zwei U Rohre, welche eine Lösung von Chlorkalium in verdünntem Alkohol enthalten und zur Absorption dienen. Es bildet sich K_2SiFl_6 und freie Salzsäure, welche letztere mit alkoholischem Ammoniak titrirt wird.

Die angeführten Beleganalysen zeigen gute Uebereinstimmung.

Gilbert** verwendet an Stelle der U Rohre, welche sich leicht verstopfen, eine Waschflasche und lässt das Gas unter Quecksilber austreten. Im Uebrigen bestätigt er die Brauchbarkeit des Verfahrens.

9. Methode von Fresenius.***

1866 hat Fresenius als Resultat eingehender Studien eine Methode veröffentlicht, welche bei sorgfältiger Innehaltung der ausführlich erörterten Cautelen eine genaue Bestimmung des Fluors ermöglicht. Er befreit das entwickelte Fluorsilicium erst von Schwefelsäuredämpfen, indem er es zunächst durch ein leeres U Rohr, dann durch ein solches leitet, welches im ersten Schenkel geschmolzenes Chlorcalcium, im andern scharf getrockneten, mit wasserfreiem Kupfervitriol imprägnirten Bimstein enthält. Hierauf wird das Gas absorbirt in zwei weiteren Rohren, welche mit nassem Bimstein, Natronkalk und Chlorcalcium gefüllt sind. Die letzten Spuren Wasserdampf werden zurückgehalten durch ein Rohr mit concentrirter Schwefelsäure. Während der ganzen Operation leitet man durch den Apparat reine Luft, welche durch Chlorcalcium, Natronkalk und Schwefelsäure von Feuchtigkeit und Kohlensäure befreit worden ist; ferner darf sie keine organischen Substanzen enthalten, da diese aus der Schwefelsäure SO_2 entwickeln, welche als Fluorsilicium gewogen werden würde.

Man bringt die aufs Feinste zerriebene, mit dem 10fachen Gewicht ausgeglühten Quarzpulvers gemischte Substanz in den etwa 250 cc fassenden trockenen Zersetzungskolben, welcher mit einem doppelt durchbohrten Stopfen verschlossen ist. Durch die eine Durchbohrung

---

* American chemical journal 1, 27.

** Correspondenzblatt des Vereins analyt. Chemiker 3, 114.

*** Zeitschrift für analyt. Chemie 5, 190.

ist das Gasableitungsrohr geführt, während durch die andere Durchbohrung ein Glasrohr bis auf den Boden des Kolbens reicht, durch welche der erwähnte Luftstrom eingeführt wird. Die einzelnen **U** Rohre werden mit kurzen trockenen Gummistücken so verbunden, dass Glas an Glas stösst. Nachdem man den Apparat auf dichten Schluss geprüft hat, lässt man ca. 50 cc concentrirte Schwefelsäure, und zwar reines Monohydrat vom spec. Gew. 1,848 in den Zersetzungskolben fliessen, erhitzt denselben allmählich auf 150—160° C. und leitet einen mässigen Luftstrom hindurch, etwa 6 Liter pro Stunde. Sobald der Inhalt des Kolbens beginnt schaumig zu werden, begünstigt man das Entweichen des Fluorsiliciums durch öfteres Umschütteln. Nach 2—3 Stunden unterbricht man und wägt die beiden Absorptionsrohre nebst dem Schwefelsäurerohr. Dann stellt man den Apparat wieder zusammen, setzt den Versuch noch eine Stunde fort und wägt wieder. Sobald die weitere Gewichtsvermehrung nicht mehr als einige Milligramm beträgt, kann man die Analyse als beendet ansehen.

Berechnet man aus der Gewichtszunahme der drei Rohre den Fluorgehalt, so erhält man etwas zu viel, weil die heissen Schwefelsäuredämpfe in Berührung mit dem Kautschuk etwas CO_2 und SO_2 entwickeln, welche ebenfalls absorbirt werden. Als Correction giebt Fresenius an, dass man für je 6 Liter Luft, welche stündlich durch den Apparat gegangen sind, 1 mg in Abrechnung bringen soll. Die von Fresenius mitgetheilten Beleganalysen von Kryolith und Flussspath sind sehr zufriedenstellend.

Aus eigner Erfahrung kann Verfasser von dieser Methode sagen, dass sie bei genauer Einhaltung der l. c. angeführten Vorsichtsmassregeln richtige Resultate liefert. So wiederholte er u. a. die von Fresenius angeführte Beleganalyse III und fand bei den einzelnen Wägungen beinahe ganz dieselben Zahlen. Eine Beobachtung machte er jedoch, die von Fresenius abweicht. Dieser giebt als Correctionswerth 1 mg pro Stunde und 6 Liter an, bei den Versuchen des Verfassers schwankte dieser Werth von 2—4 mg für die gleichen Umstände, d. h. die Absorptionsrohre zeigten auch nach mehrstündig fortgesetzter Operation immer noch pro Stunde diese kleine Gewichtszunahme.

Wurden die Versuche als beendet angesehen, wenn diese constante Gewichtszunahme sich einstellte, so fielen die Resultate befriedigend aus unter Benutzung des von Fresenius angegebenen Correctionswerthes, die Werthe waren hingegen zu niedrig, wenn man die bei jedem Versuch wirklich gefundenen Zahlen in Anrechnung brachte. Diese Wahrnehmung legte die Vermuthung nahe, dass beim genauen

Innehalten der Fresenius'schen Vorschrift sich zwei Fehler ausgleichen, welche der Verfasser gefunden hat. Der eine Fehler liegt darin, dass die aus dem Chlorcalcium und der mitgerissenen Schwefelsäure entstehende Salzsäure von dem Kupfervitriol nicht vollkommen absorbirt wird; der andere, entgegengesetzt wirkende, ist in der stets unvollkommenen Entwickelung des Fluors als Fluorsilicium zu suchen. Schaltet man nämlich hinter das mit Chlorcalcium und Kupfervitriol beschickte Rohr eine Waschflasche mit Silbernitrat ein, so beweist die nach einiger Zeit auftretende und immer stärker werdende Trübung, dass das erwähnte Rohr auch in der von Fresenius geforderten Grösse seinen Zweck noch nicht genügend erfüllt. Das während eines Versuches wiederholt ermittelte Gewicht desselben zeigte erst eine Zunahme, dann eine minimale Abnahme und schliesslich Constanz, während es doch continuirlich zunehmen sollte.

Der Verfasser beobachtete ferner stets, dass der Entwickelungskolben sowie das Gasableitungsrohr stark angegriffen wurden, mitunter zeigte sich sogar die oberste Schicht der Glasperlen, mit denen bei den Versuchen das erste — sonst leere — Rohr gefüllt war, angeätzt. Dies rührte ohne Zweifel von Flusssäure her, welche sich gleichzeitig mit dem Fluorsilicium entwickelt hatte. Auch bei einem sehr grossen Ueberschuss an feinst vertheiltem Quarz, der 25fachen Menge des angewandten Flussspathes, gelang es nicht, diese Erscheinung völlig zu beseitigen.

Ausserdem wurde zuweilen wahrgenommen, dass die im Gasableitungsrohr condensirte Schwefelsäure einen deutlichen Geruch nach HFl oder $SiFl_4$ zeigte, sowie einen geringen Rückstand hinterliess, wenn sie nach Beendigung des Versuchs durch Erhitzen verflüchtigt wurde.

Während also auf der einen Seite durch die unvollständige Absorption der Salzsäure und die bereits von Fresenius constatirte Bildung von CO_2 und SO_2 ein Plus erhalten wird, zeigt sich andererseits ein wechselndes Minus durch geringe Zersetzung des Fluorsiliciums mit destillirender verdünnter Schwefelsäure und die Bildung von Fluoriden aus dem Glas.

Brandl*, dessen Abhandlung Verfasser leider erst nach Vollendung der vorliegenden Arbeit kennen lernte, hat die gleichen Beobachtungen gemacht und deshalb das Rohr mit Kupfervitriol aus dem Fresenius'schen Apparat entfernt und durch ein Rohr mit Glaswolle ersetzt. Zur Absorption benutzt er zwei Rohre, von denen das erste mit nassem Bimstein, das zweite mit Natronkalk und Chlorcalcium gefüllt

* Liebig's Annalen 213, 2

ist. Das letzte Rohr mit Schwefelsäure lässt er weg. Die zur Zersetzung dienende Säure stellt er dar durch fractionirte Destillation des reinsten Handelsproductes in einer Platinretorte Bei der obigen Anordnung des Apparates war ein Correctionswerth überflüssig. So fand er bei Analysen von Kryolith 54,40, 54,29, 54,40 % Fluor statt 54,18 %.

C.

Der Zufall lehrte den Verfasser bei einer Analyse eines Kryolithmilchglases, dass die Anwendung der von Fresenius angegebenen Fluorbestimmung in derartigen Silicaten zu ganz fehlerhaften Resultaten führt. So sind in dem Handbuch der Glasfabrikation von Bischoff eine Anzahl von Analysen angeführt, nach welchen im Kryolithglas gar kein Fluor erkannt wurde. Bei weiterer Verfolgung der Sache fand der Verfasser, dass die Bestimmung des Fluors in solchen Silicaten nur möglich ist nach vorhergegangenem Aufschluss durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron, wie dies bereits Berzelius vorschreibt behufs Fällung des Fluors als $CaFl_2$. Wenn hierbei Kieselsäure und Alkali in genügender Menge vorhanden sind, geht alles Fluor über in Fluornatrium, während Kalk und Thonerde von der Kieselsäure gebunden werden. Forchhammer giebt an, dass man bei diesem Aufschluss eine zu hohe Temperatur vermeiden müsse, da sich sonst Fluornatrium verflüchtige; Städeler stellt dagegen solche Verluste in Abrede.

In der erhaltenen Schmelze kann das Fluor auf doppelte Weise bestimmt werden, entweder durch Fällung als $CaFl_2$ oder durch Ueberführung in Fluorsilicium.

Um den ersteren Weg einzuschlagen, kocht man die Schmelze mit Wasser aus, wobei kieselsaurer Kalk, Thonerde etc. zurückbleiben, während alles Fluor als Fluornatrium in Lösung geht, zusammen mit kieselsaurem Natrium, Natriumaluminat und überschüssiger Soda. Zunächst dampft man die Flüssigkeit mehrmals mit kohlensaurem Ammon zur Trockne, um die störende Kieselsäure zu entfernen. Ganz gelingt das durch diese Operation nicht, vielmehr gehen immer wieder geringe Mengen in Lösung. Um auch diese zu beseitigen, setzt man nach dem Vorgang von Berzelius eine Auflösung von Zinkoxyd in Ammoniak zu und dampft abermals ein, wobei sich unter Entweichen des Ammoniaks Zinksilicat sowie das überschüssige Zinkoxyd abscheidet. Das Filtrat enthält nunmehr ausser Fluornatrium nur noch Natriumcarbonat und kann direct in der früher (S. 5) beschriebenen Weise mit Chlorcalcium gefällt werden.

Den nämlichen Gang kann man natürlich überhaupt einschlagen, wenn man den Fluorgehalt unlöslicher Substanzen in Form von Fluorcalcium bestimmen will. Interessant ist hierbei, dass die gewöhnlichste Fluorverbindung, der Flussspath, sich durch Schmelzen mit Soda allein nicht zerlegen lässt, leicht und vollständig jedoch bei gleichzeitiger Gegenwart von Kieselsäure.

Die Uebelstände der beschriebenen Methode sind hauptsächlich der bedeutende Aufwand an Zeit und die durch die vielen Operationen sich häufenden Versuchsfehler.

Will man das Fluor in Fluorsilicium überführen und im Fresenius'schen Apparat bestimmen, so muss man aus der Schmelze alle Kohlensäure entfernen. Fresenius giebt an, dass man bei Anwesenheit kohlensaurer Salze die Substanz mit verdünnter Essigsäure bei Gegenwart von Calciumacetat behandeln, dann die gebildeten Acetate gut auswaschen und schliesslich den getrockneten Rückstand in seinen Apparat bringen soll. Verfasser hat versucht, diesen Weg bei dem mit Soda erhaltenen Aufschluss einzuschlagen, sich aber davon überzeugt, dass er hierbei nicht zu brauchen ist. Es handelte sich darum, zu untersuchen, ob gewöhnliches, unter Zusatz von Flussspath erschmolzenes grünes Flaschenglas noch Fluor enthält, oder ob alles Fluor während des Schmelzprocesses sich verflüchtigt. Zu diesem Zwecke wurden 20 gr gepulvertes Glas mit 80 gr Soda in mehreren Portionen zusammengeschmolzen, die Schmelze zerkleinert und mit Wasser ausgekocht. Die erhaltene Lösung wurde mit Essigsäure angesäuert unter Zusatz von etwas Calciumacetat und etwas Bariumacetat, um etwa entstandene Kieselfluorwasserstoffsäure zu fällen. Hierauf wurde die Flüssigkeit, welche durch die ausgeschiedene gallertartige Kieselsäure sehr dick geworden war, zur Trockne eingedampft und unter Zusatz von wenig Essigsäure mit Wasser so lange ausgelaugt und ausgewaschen, bis sich in einigen Cubikcentimetern Waschwasser keine Essigsäure mehr nachweisen liess. Als der Rückstand, welcher alles Fluor enthalten musste, hierauf getrocknet wurde, zeigte sich trotzdem noch Geruch nach Essigsäure, die Masse wurde beim Erhitzen braun von eintretender Verkohlung und entwickelte beim Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure so massenhaft SO_2, dass von einer quantitativen Bestimmung des Fluors abgesehen werden musste. Uebrigens ergab die sorgfältige qualitative Prüfung, dass sich in dem fraglichen Flaschenglas keine nachweisbaren Mengen Fluor vorfanden. Dasselbe Resultat zeigte sich auch bei Anwendung von 28 gr Glas und Befolgen des nachstehenden Weges.

Bei der Untersuchung eines aus der Siemens'schen Fabrik bei Dresden stammenden Kryolithmilchglases, im September 1884, wurden beim directen Behandeln der fein gepulverten Masse im Fresenius-schen Apparat gefunden: 1,02 %, 0,88 %, 2,30 % Fluor, während sich nach erfolgtem Aufschluss 2,61 % ergaben. Das Glas wurde hierzu gepulvert, mit Soda geschmolzen, mit Wasser ausgekocht und durch verdünnte Schwefelsäure genau neutralisirt. Hierauf wurde die Flüssigkeit sammt dem ungelösten Rückstand zur Trockne gebracht, auf etwa 400° erhitzt und dann nach Fresenius der Fluorbestimmung unterworfen.

Kürzlich hat auch Weinreb* Untersuchungen über den Fluorgehalt der Milchgläser ausgeführt, welche mit Obigem übereinstimmen. Er fand durch Fällung als $CaFl_2$ sogar 3,77 %.

Zur Untersuchung eines Silicataufschlusses auf Fluor nach Fresenius dürfte die angegebene Methode, die Kohlensäure zu entfernen durch genaue Neutralisation mit verdünnter Schwefelsäure, die einzige brauchbare sein. Allerdings hat sie eine Schattenseite, dass man nämlich ganz genau neutralisiren muss; wird Schwefelsäure im Ueberschuss zugesetzt, so erleidet man beim Eindampfen Verluste an Fluor, während im entgegengesetzten Falle etwas Soda unzersetzt bleibt und die später entwickelte Kohlensäure ein fehlerhaftes Plus an Fluor ergiebt.

Wie aus dem bisher Gesagten hervorgeht, fehlt immer noch eine einfache und expeditive Bestimmungsmethode des Fluors in solchen Verbindungen, welche durch concentrirte Schwefelsäure ohne vorherigen Aufschluss nicht zersetzt werden, also besonders in Silicaten. Geringe Mengen Fluor dürften sich in sehr vielen Silicaten vorfinden; versäumt man es, diesen Fluorgehalt zu ermitteln, so entsteht ein doppelter Fehler dadurch, dass nicht nur das Fluor selbst aus der Analyse verschwindet, sondern auch gleichzeitig eine äquivalente Menge Kieselsäure der Bestimmung entgeht, denn während man die Schmelze mit Salzsäure zur Trockne abdampft, um die Kieselsäure unlöslich zu machen, entweicht das Fluor als Fluorsilicium.

Zur Illustration dieser Thatsache führt Verfasser die vollständige Analyse des oben erwähnten Milchglases an. Mehrere auf die gewöhnliche Weise, Aufschliessen mit Soda, Abdampfen mit Salzsäure u. s. f. ausgeführte und unter einander gut übereinstimmende Analysen lieferten im Mittel folgende Zahlen:

* Dingler's polyt. Journal 256, 363.

SiO_2	75,20 %
Al_2O_3	4,30 „
CaO	4,90 „
Na_2O	11,97 „
	96,37 %

Die quantitative Bestimmung des Fluors nach Fresenius ergab 2,61 %. Dieses Fluor hatte während der Gesammtanalyse 2,06 % Kieselsäure als Fluorsilicium verflüchtigt, ferner waren dadurch 1,10 Sauerstoff vertreten worden. Berücksichtigt man dies, so ergiebt sich Folgendes für die Zusammensetzung des untersuchten Milchglases:

SiO_2	77,26 %
Al_2O_3	4,30 „
CaO	4,90 „
Na_2O	11,97 „
Fl	2,61 „
	101,04 %
ab O	1,10 „
	99,94 %

II.

Versuche zur Vereinfachung der Methode von Fresenius.

Es ist kein Zweifel, dass von all den im Vorhergehenden besprochenen Methoden die von Fresenius herrührende die einzige ist, welche wirklich Anspruch auf Genauigkeit machen kann. Die Ausführung dieser Methode erfordert inclusive aller Vorbereitungen ziemlich viel Zeit, etwa 6 - 8 Stunden, ausserdem ist sie in ihrer Anwendung insofern beschränkt, als solche Körper abwesend sein müssen, die beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure ein durch Natronkalk absorbirbares Gas entwickeln, wie SO_2, CO_2 etc. Der Verfasser hat daher eine grosse Anzahl von Versuchen angestellt, um die erwähnten Uebelstände zu beseitigen.

Zu diesem Zweck griff er zunächst eine Reaction auf, welche bereits von Berzelius angegeben worden ist. Dieser schreibt, dass die Alkalifluoride Fluorsilicium absorbiren und dadurch in Kieselfluormetalle übergehen. Verfasser ersetzte daher die drei Fresenius'schen

Absorptionsrohre durch ein Glasrohr, welches mit scharf getrocknetem Fluornatrium gefüllt war. Es zeigte sich jedoch, dass von den bei dem betreffenden Versuch erwarteten 0,5680 gr $SiFl_4$ nur 0,0170 gr aufgenommen worden waren, der hinter das Fluornatrium eingeschaltete Natronkalk hatte über 0,4 gr absorbirt. Dieser Versuch, welcher nicht zu Ende geführt wurde, ergab zur Genüge, dass sich die erwähnte Reaction nicht zur quantitativen Absorption des Fluorsiliciums verwenden lässt.

Hierauf versuchte Verfasser das Rohr mit dem verdächtigen Kupfervitriol-Bimstein zu beseitigen. Nach vielen vergeblichen Experimenten fand sich im neutralen Kaliumsulfat ein Körper, welcher mit grosser Leichtigkeit Schwefelsäuredämpfe absorbirt, ohne dafür, wie das Chlorcalcium, irgend etwas Flüchtiges abzugeben. Die Reaction verläuft einfach nach der Gleichung:

$$K_2SO_4 + H_2SO_4 = 2\,HKSO_4.$$

Das Kaliumsulfat wurde als grobes Pulver benutzt, scharf getrocknet und dann in ein U Rohr gebracht, dessen Schenkel an den Enden rechtwinkelig umgebogen und verjüngt waren, so dass es direct mit dem Entwickelungskolben bez. dem Absorptionsapparat verbunden werden konnte. Da das Rohr keine Korke besass, so konnte es unmittelbar vor der Benutzung mit der Gasflamme stark erhitzt und ein durch Schwefelsäure getrockneter Luftstrom hindurchgeleitet werden. So behandelt enthielt das Kaliumsulfat sicher keine Spur Feuchtigkeit mehr, welche Verluste an Fluorsilicium hätte herbeiführen können.

Um die Anwendung der Bestimmungsmethode auch bei Gegenwart von Carbonaten, einem bei jedem Silicataufschluss auftretenden Fall, zu ermöglichen, musste ausserdem auch noch der Natronkalk aus den Absorptionsrohren beseitigt werden. Es erschien möglich, statt dessen Bimstein anzuwenden, welcher mit der Auflösung des neutralen Kaliumsalzes, einer zweibasischen, nicht flüchtigen Säure, getränkt war, z. B. mit K_2SO_4. Das Fluorsilicium zerlegt sich mit dem Wasser in Kieselsäure und Kieselfluorwasserstoffsäure. Letztere giebt mit dem Kaliumsulfat unlösliches Kieselfluorkalium und Kaliumbisulfat, die Kieselfluorwasserstoffsäure wird also auf diese Weise ebenso fest gebunden wie durch Natronkalk und ein Abdunsten durch den während des Versuches unterhaltenen Luftstrom vermieden

Jetzt bestand der Apparat nur noch aus den von Fresenius beibehaltenen Rohren I—III zur Reinigung des Luftstromes, dem Entwickelungskolben, dem Rohr IV mit trockenem Kaliumsulfat, dem

Rohr V mit nassem Kaliumsulfat-Bimstein und dem Schwefelsäurerohr VI. Zu wägen waren V und VI.

Um zu prüfen, ob die Schwefelsäuredämpfe zu quantitativ zurückgehalten würden und auch der nasse Bimstein Kohlensäure nicht erheblich absorbirte, wurden im Entwickelungskolben 2 gr Marmor bei 120° C. zersetzt. Die Gewichtszunahme von V und VI betrug nach dem Durchleiten von 5 Litern Luft 4,2 mg, nach weiteren 5 Litern nur noch 0,7 mg. Es wurden nun Fluorbestimmungen mit dem Apparat ausgeführt und als Versuchsobject ausgesuchte Stücken von Flussspath benutzt. Als Kieselsäure diente gut ausgeglühter Seesand, der in reichlicher Menge in den Entwickelungskolben gebracht und darin mit dem Flussspathpulver durch Umschütteln möglichst gut gemischt wurde. Ausserdem erwies es sich als zweckmässig, einige Glasstücke zuzufügen, um die an der Glaswand sich festsetzenden Gasblasen abzuscheuern. Die Zersetzung wurde bei 120—150° ausgeführt und ein Luftstrom so lange durchgeleitet, bis sich weder an den Wandungen des Kolbens, noch an der Oberfläche der Schwefelsäure Gasbläschen mehr zeigten. Je nach der angewandten Menge Substanz war dies in $1\frac{1}{2}$—3 Stunden der Fall. Hierauf wurden die beiden Rohre V und VI gewogen Dann wurde der Versuch noch $\frac{3}{4}$ Stunde fortgesetzt und als beendet angesehen, sobald die weitere Gewichtszunahme der Rohre 3 mg nicht überschritt; es ward also im Wesentlichen der von Fresenius angegebene Gang befolgt.

Die Resultate der zahlreichen, vielfach in Bezug auf Einzelheiten abgeänderten Versuche waren stets zu niedrig. Die Fehler mussten entweder in der Unreinheit des verwendeten Flussspathes, der Kieselsäure oder der Schwefelsäure liegen. Zunächst wurde der Flussspath analysirt. 1 gr desselben wurde in einem geräumigen Platintiegel bei aufgelegtem Deckel mehrere Stunden lang mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, bis diese zum grössten Theil abgeraucht war. Nach dem Erkalten wurde der Tiegelinhalt in Wasser gebracht, einige Zeit gekocht, der ungelöste Gyps abfiltrirt und als solcher nach dem Glühen gewogen. Im Filtrat wurde dann eine kleine Quantität Eisen nach der Oxydation mit Bromwasser mittelst Ammoniak gefällt und schliesslich der Rest des Kalkes als Oxalat abgeschieden und als Oxyd zur Wägung gebracht Magnesia war nicht anwesend. Die Analyse ergab:

	gef.:	ber.:
Ca	51,26	51,28,
Fe	0,08.	

Eine genau nach Fresenius ausgeführte Fluorbestimmung lieferte:

	gef.:	ber.:
Fl	49,02	48,72.

Die Reinheit des Flussspaths war somit erwiesen.

Von der Idee ausgehend, dass der bis dato verwendete Seesand nicht genug Oberfläche böte, wurde Bergkrystall feinstens gepulvert, mit Königswasser gekocht, sorgfältig ausgewaschen und schliesslich im Elementarofen im Sauerstoffstrom geglüht. Das Letztere geschah zur Entfernung von organischen Substanzen, welche sich etwa beim Pulvern eingeschlichen haben konnten und durch Entwickelung von SO_2 später gestört hätten.

Auch jetzt ergaben die Versuche kein anderes Resultat als vordem; es zeigten sich vielmehr immer noch die alten Uebelstände: Corrosion des Entwickelungskolbens, Verluste an Fluorsilicium. Es wurde nunmehr das Hauptaugenmerk der benutzten Schwefelsäure zugewandt. Dieselbe war bisher erhalten worden, indem zu gewöhnlicher, sog. englischer Schwefelsäure so lange rauchende Säure zugesetzt wurde, bis sie das von Fresenius verlangte spec. Gew. 1,848 zeigte. Die Bestimmung des specifischen Gewichts geschah mittelst einer Mohr-schen Wage. Um die Säure von organischer Substanz und gelöster SO_2 zu befreien, wurde sie in einer grossen Platinschale bis zum beginnenden Abrauchen erhitzt und so lange mit einer Auflösung von Kaliumpermanganat in der nämlichen Säure versetzt, bis die dadurch verursachte Färbung nicht mehr sofort verschwand, sondern sich kurze Zeit erhielt. Nach dem Erkalten unter einer Glasglocke wurde die Säure in eine Stöpselflasche gefüllt; sie war entweder farblos oder besass eine schwach violette Färbung. Als in einem Fall durch Titration die Aräometerangabe controlirt wurde, stellte sich das unerwartete Resultat heraus, dass die Säure noch einige Procent Wasser enthielt. Im weiteren Verfolg dieser Thatsache ergab sich, dass die Aräometerangabe nicht genügend zuverlässig ist, um den Gehalt einer hochprocentigen Schwefelsäure mit Sicherheit zu ermitteln, da die Differenzen in den specifischen Gewichten zu gering sind; ausserdem besitzt die concentrirte Schwefelsäure einen bedeutenden Ausdehnungscoefficienten, welcher eine peinliche Innehaltung der Normaltemperatur erheischt. Es ist demnach wahrscheinlich, dass nicht zwei auf obige Weise dargestellte Portionen Schwefelsäure dieselbe Concentration besassen; da nun das bei einer Operation erhaltene Quantum Säure nur für drei Analysen reichte, so liegt darin eine Erklärung für die stets wechselnden Resultate.

Nachdem Verfasser constatirt hatte, dass mässige Mengen SO_3 gleich dem Schwefelsäurehydrat vom trockenen Kaliumsulfat zurückgehalten

wurden, versuchte er, einen Wassergehalt der Schwefelsäure in einfacher Weise dadurch zu vermeiden, dass er rauchende Säure verwendete und den Apparat so modificirte, dass dieser bis zu den Absorptionsrohren durchweg aus Glas bestand. Als mit diesen Aenderungen die Versuche wiederholt wurden, zeigte sich das merkwürdige Ergebniss, dass ganz bedeutende Quantitäten Fluor im Entwickelungskolben zurückblieben. In einem Falle wurde beim Erhitzen auf 140° statt 0,7360 gr $SiFl_4$ erhalten 0,388 gr, bei gesteigerter Temperatur entwichen noch 0,160 gr, zusammen also 0,548 gr. Bei einem anderen Versuch gelangten statt 0,6713 gr gar nur 0,1189 gr $SiFl_4$ in die Absorptionsrohre, obgleich die Ausführung in der gewöhnlichen Weise geschah. Als bei diesem zuletzt erwähnten Versuch in den Kolben eine Quantität verdünnte Schwefelsäure gebracht wurde, deren Wassergehalt reichlich genügte, alles vorhandene Anhydrid zu binden, zeigte sich sofort eine lebhafte Entwickelung von Fluorsilicium, gleichzeitig aber auch starke Corrosion des Zersetzungsgefässes. Diese Versuche beweisen, dass Schwefelsäureanhydrid in irgend einer Weise Fluor derart bindet, dass es trotz Gegenwart genügender Mengen Kieselsäure nicht als Fluorsilicium verflüchtigt werden kann. Ob sich nun hierbei eine dem Schwefelsäurehydrad entsprechende Verbindung bildet, in welcher ein Atom Sauerstoff durch ein Doppelatom Fluor vertreten ist: $H_2SO_3Fl_2$, oder eine Fluorsulfonsäure $FlSO_2OH$, oder ob die neue Verbindung gleichzeitig noch Calcium oder Kieselsäure bez. Silicium enthält, ist durch weitere Versuche erst noch zu ermitteln. Uebrigens hat Gore* bereits gefunden, dass Schwefelsäureanhydrid und wasserfreie Flusssäure sich zu einer Flüssigkeit mischen lassen, „die beim Verhältniss 1 : 6 weniger raucht als eine der beiden Componenten“. Genauer untersucht hat er diese Verbindung nicht. Ferner hat Schulze-Sellack** bei seiner Untersuchung über das Schwefelsäureanhydrid die Wahrnehmung gemacht, dass verschiedene Fluormetalle SO_3 absorbiren; auch er hat jedoch den Gegenstand nicht weiter verfolgt.

Da nun eine rauchende Schwefelsäure in gleicher Weise wie die wasserhaltige ein niedrigeres specifisches Gewicht besitzt, als das Monohydrat, so ergiebt sich abermals die Unzuverlässigkeit der Aräometerangabe. Für die Concentration der zur Fluorbestimmung zu verwendenden Schwefelsäure folgt aus dem bisher Gesagten, dass die Säure einerseits kein Wasser, andererseits aber auch kein Anhydrid enthalten darf. Auch Fresenius betont in seiner Abhandlung, dass die

* Gmelin-Kraut, 6. Aufl. I. 2. S. 438.

** Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft 1871, 113.

Schwefelsäure reines Monohydrat sein soll, giebt aber nicht an, wie man sich dasselbe sicher und einfach verschafft. Zu den ferneren Versuchen stellte sich Verfasser eine reine, nahezu 100procentige Säure in der Weise dar, dass er die concentrirte Schwefelsäure des Laboratoriums in einer geräumigen Porzellanschale mit Schwefelblumen längere Zeit stark erhitzte, sie sodann vom geschmolzenen Schwefel abgoss und reichlich $^1/_3$ des Volumens abrauchte. Die erstere Procedur hat den Zweck, die meist in geringer Menge vorhandenen Stickoxyde zu entfernen, deren Abwesenheit bereits Fresenius dringend fordert.

Angesichts der Schwierigkeiten, welche sich bei der Entwickelung des Fluorsiliciums mit Schwefelsäure zeigten, versuchte Verfasser, diese Entwickelung durch irgend eine andere Substanz zu bewirken.

Rose giebt an, dass fluorhaltige Silicate beim starken Glühen ihr gesammtes Fluor als Fluorsilicium abgeben; auf diese Weise ist das Fluor im Topas bestimmt worden. Es lassen sich mithin Fluorverbindungen auch zerlegen, wenn man sie mit Kieselsäure glüht. Da jedoch zur völligen Zersetzung andauernde Weissgluth nöthig ist, bei welcher Alkalien etc. ebenfalls flüchtig sind, so verspricht dieser Weg im Allgemeinen keine genauen Resultate.

Ganz verfehlt erwies sich die Anwendung des Borsäureanhydrides. Ein Gemenge von Flussspath, Quarz und wasserfreier Borsäure gab bei starker Glühhitze eine dickflüssige Schmelze, aus der sich nur träge Gasblasen entwickelten. Zudem ist die Borsäure selbst bei dieser Temperatur flüchtig; 1,5 gr B_2O_3 verloren nach $^1/_2$stündigem Erhitzen auf helle Rothgluth 3 mg, nach 1 Stunde 6 mg.

Es wurde daher zur Schwefelsäure zurückgekehrt und versucht, die früher erörterten Fehlerquellen dadurch zu vermeiden, dass die Entwickelung in einem geschlossenen Gefäss vorgenommen wurde. Hierin wurde das entwickelte Gas bis zum völligen Erkalten zurückgehalten, etwa gebildete Flusssäure hatte also genügend Zeit, in Fluorsilicium überzugehen. Verluste an Fluor durch Bildung von Fluornatrium oder Fluorcalcium aus dem Glase konnten nicht stattfinden, sobald die Glaswände durch häufiges Schwenken des Gefässes mit der heissen concentrirten Schwefelsäure benetzt wurden; gleichzeitig wurde so verhindert, dass eine verdünnte Schwefelsäure abdestilliren und Fehler verursachen konnte.

Da die gewichtsanalytische Bestimmung durch Absorption des Fluorsiliciums die Anwendung eines Luftstromes voraussetzt und damit verschiedene Fehlerquellen ermöglicht, so wurde hiervon abgesehen und eine directe Messung des entwickelten Gases erstrebt.

Der zuerst verwendete Apparat bestand aus einer dickwandigen Flasche, in deren Hals mittelst Schliff ein mit Glashahn versehenes Gasableitungsrohr eingesetzt war. In die Flasche wurde das Gemisch von Flussspath und Quarz, sowie die nöthige Schwefelsäure gebracht. Letztere befand sich in zwei kurzen Reagenzröhrchen, aus welchen sie erst durch Neigen zum Ausfliessen gebracht werden konnte. Als Dichtungsmaterial für die beiden Glasschliffe dienten einige Tropfen concentrirte Schwefelsäure. Nachdem der so beschickte Apparat mit der Töpler'schen Luftpumpe völlig evacuirt worden war, wurde die Schwefelsäure mit der Substanz zusammen gebracht. Die Entwickelung des Fluorsiliciums begann sofort und wurde durch Einstellen des Gefässes in heisses Wasser beschleunigt. Der Endpunkt der Zersetzung liess sich leicht am Aufhören der Gasentwickelung beobachten. Nach eingetretener Abkühlung sollte das Fluorsilicium wieder ausgepumpt und zur Messung in einer Bürette über trockenem Quecksilber aufgefangen werden. Erschien es schon von Anfang an gewagt, die erwähnten Operationen in einem Apparat vorzunehmen, der nicht durchweg aus Glas verschmolzen war, sondern Glasschliffe enthielt, so zeigte sich diese Befürchtung auch in der That begründet, indem es sich herausstellte, dass die beiden Schliffe, obwohl sie tadellos erschienen, doch nicht im Stande waren, auf längere Zeit, und besonders beim Erwärmen, die Luftleere abzudichten. Man sah deutlich, wie continuirlich kleine Luftbläschen eingesogen wurden.

Ein Apparat ohne Glasschliffe wurde hergestellt durch eine geringe Modification des Hempel'schen Apparates zur Bestimmung des Nitroglycerins.* Ein starkwandiges, weites Rohr hatte Barometerlänge, war nahe dem einen Ende kugelig erweitert und ging dann in eine Capillare aus, die durch ein Stück Gummi, Quetschhahn und Glasstab luftdicht verschlossen werden konnte. Das andere Ende des Rohres war durch einen doppelt durchbohrten Gummistopfen verschlossen, durch welchen einerseits ein kleiner Glasbecher gehalten wurde, der zur Aufnahme der Substanz diente und in die Kugel reichte, andererseits die Communication mit einem Niveaurohr stattfand. Das Gemenge von Flussspath und Quarz wurde in das Becherchen gebracht, mit Schwefelsäure verrührt, in den Apparat eingeführt, dieser hierauf mit Quecksilber gefüllt und verschlossen. Nachdem durch Senken des Niveaurohres die Kugel evacuirt worden war, wurde die Zersetzung dadurch eingeleitet und zu Ende geführt, dass die Kugel durch aufgeleiteten Dampf auf 100° C. erhitzt wurde. Sobald der Apparat

* Zeitschrift für analyt. Chemie 20, 82.

wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt war, erfolgte die Ueberführung des entwickelten Gases in eine Bürette mit trockenem Quecksilber. Bei der Messung zeigte es sich, dass sich erhebliche Mengen schwefelige Säure gebildet hatten, herrührend von der Einwirkung des Quecksilbers auf die heisse Schwefelsäure.

Ein Versuch, diesen Uebelstand zu vermeiden durch Anwendung von reinem Phosphorsäurehydrat an Stelle der Schwefelsäure, ergab ein negatives Resultat; es erfolgte bei 100° keine Einwirkung auf den Flussspath, wenigstens keine Entwickelung von Fluorsilicium.

Es blieb hiernach nur noch ein Weg übrig, die Entwickelung der schwefeligen Säure zu vermeiden, nämlich die Berührung des Quecksilbers mit der heissen Schwefelsäure zu umgehen. Zu diesem Zweck wurde ein Apparat hergestellt durch Combination eines Zersetzungskölbchens mit einer Hempel'schen Gasbürette.* Ein durch eingeschliffenen Glasstopfen verschliessbares Kölbchen trug am Hals ein schiefwinkelig angesetztes Glasrohr, welches mittelst Schliff in das obere Ende der Bürette, die Barometerlänge hatte, eingesetzt werden konnte. Beide Schliffe wurden dadurch gasdicht erhalten, dass sie sich während des Versuchs unter Quecksilber befanden. Die Bürette wurde bis zum Nullpunkt mit Quecksilber gefüllt, schräg gelegt und dann das Kölbchen angesteckt, in welches bereits das mit Quarz gemengte Flussspathpulver eingebracht worden war. Hierauf wurde das Kölbchen völlig mit concentrirter Schwefelsäure angefüllt und verschlossen. Sobald man jetzt die Bürette senkrecht stellte, entstand im Kölbchen ein Vacuum, wobei ein Theil der Schwefelsäure in die Bürette überfloss und hier über dem Quecksilber eine Schicht bildete. Die Zersetzung der Substanz konnte leicht und in kurzer Zeit in der Weise herbeigeführt werden, dass man das Kölbchen bis zum Sieden der Schwefelsäure erhitzte. Nachdem der Apparat wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt war, wurde Volumen und Druck des entwickelten Fluorsiliciums, sowie Barometerstand und Temperatur abgelesen.

Die ausgeführten Versuche zeigten stets wechselnde Verluste an Fluor, dadurch hervorgerufen, dass beim Aufrichten des Apparates geringe Mengen Substanz in die Bürette gespült wurden und so der Zersetzung entgingen. Dieser Uebelstand wurde in der Weise beseitigt, dass man die zu zersetzende Substanz in eine kleine Patrone brachte. Die Herstellung der letzteren geschah so, dass ein Stück Glasrohr zunächst mit dem einen Ende in geschmolzenes Kaliumbisulfat getaucht wurde; der nach dem Herausheben anhaftende Tropfen bildete nach

* W. Hempel, Neue Methoden zur Untersuchung der Gase. Braunschweig 1880

dem Erstarren einen genügend festen Boden. Hierauf wurde die Substanz in das Röhrchen eingefüllt und wieder durch $HKSO_4$ geschlossen. Das erstarrte Kaliumbisulfat ist gegen kalte Schwefelsäure beständig, beim Erwärmen löst es sich darin auf und gestattet der Schwefelsäure den Zutritt zu der fluorhaltigen Substanz. Bei leicht zersetzbaren Fluoriden, wie Fluornatrium, löst sich der Inhalt der Patrone ohne Schwierigkeiten, während bei Anwendung von Flussspath durch den gebildeten Gyps leicht Verstopfung und damit unvollkommene Zersetzung eintritt.

Für den letzteren Fall wurde die Form des Kölbchens in der Weise modificirt, dass es statt der einen Kugel deren zwei, dicht hinter einander befindlich, erhielt Die untere Kugel diente zur Aufnahme der mit Kieselsäure gemischten Substanz, in die Verengung wurde ein lockerer Pfropfen aus geglühtem Asbest gebracht und an dieser Stelle durch einen aufgelegten Glasstab erhalten. Durch diese Einrichtung wurde in gleicher Weise wie bei den Patronen ein Fortspülen der Substanz durch überfliessende Schwefelsäure vermieden.

Die neuerdings angestellten Versuche zeigten jedoch noch keine genügende Uebereinstimmung, und zwar blieb die gefundene Menge Fluor um so mehr hinter der berechneten zurück, je grösser die angewandte Menge Flussspath war Dies wies hin auf eine Beeinflussung durch das bei der Reaction gebildete Wasser. Wirklich zeigte sich auch im Zersetzungskölbchen bei den Versuchen, welche die grössten Verluste aufwiesen, ein weisser Ring von Kieselsäure in der Nähe des Glasstopfens, woraus zur Genüge hervorging, dass das verwendete Quantum Schwefelsäure nicht im Stande war, das Reactionswasser zu binden. Als in der Folge die Menge der in den Kugeln befindlichen Schwefelsäure auf 50 cc vermehrt wurde — gegen 15—20 cc vorher —, fiel dieser Fehler weg und es ergaben sich übereinstimmende Resultate.

Die weitere Beschäftigung mit dem Gegenstande führte endlich zur folgenden Bestimmungsmethode.

III.

Neue Methode zur Bestimmung des Fluors auf volumetrischem Wege.

Die Methode beruht auf der Zersetzung der Fluorverbindung durch concentrirte Schwefelsäure bei Gegenwart von Quarz und der Messung des hierbei entwickelten Fluorsiliciums durch Verdrängung, ganz

ähnlich wie dies beim Scheibler'schen Apparat zur Bestimmung der Kohlensäure geschieht. Als Sperrflüssigkeit dient Quecksilber, welches sich in einer graduirten Bürette befindet, so dass die Verschiebung des Meniscus direct das entwickelte Gasvolumen angiebt

Der zur Bestimmung dienende Apparat (siehe die Tafel), für welchen Verfasser den Namen Fluorometer vorschlägt, ist durchweg aus Glas hergestellt ohne irgend welche Gummi- oder Korkverbindungen, welche Fehler verursachen könnten, und besteht aus drei Theilen: dem Entwickelungskolben *A*, der graduirten Bürette *B* und dem Niveaurohr *C*. Das Kölbchen *A* ist gebildet aus dem 8—10 mm weiten Glasrohr *a*, welches am einen Ende zu der 100 cc fassenden Kugel *b* aufgeblasen ist und am anderen Ende ein Glockenventil *c* trägt mit dem eingeschliffenen Stopfen *d*. In halber Länge von *a* ist schiefwinkelig der Rohrstutzen *e* angesetzt, welcher mittelst Schliff in das obere Ende *f* der Bürette *B* passt. Bei *f* befindet sich ebenfalls, wie bei *c*, eine Glocke; beide dienen zur Aufnahme von Quecksilber, welches während des Versuches die Glasschliffe bedeckt. Hierdurch ist die Garantie geboten, dass, so lange sich Quecksilber in der Glocke befindet, eine Undichtheit der Schliffe unmöglich ist, da im Apparat immer geringerer Druck als der der Atmosphäre herrscht. Die Bürette *B* hat Barometerlänge, fasst 100—150 cc und ist in $\frac{1}{5}$ cc getheilt. Dicht unter der Glocke *f* befindet sich eine Marke *g*, der Nullpunkt der Theilung liegt ein Stück weiter unterhalb; der dazwischen liegende Theil der Bürette fasst etwa 7—10 cc. Am unteren Ende *h* ist die Bürette durch einen dickwandigen, mit Drahtligatur befestigten Gummischlauch in Verbindung gebracht mit dem Niveaurohr *C*. (Anstatt eines starkwandigen Gummischlauches lassen sich vortheilhaft auch zwei über einander geschobene dünnwandige verwenden, welche beweglicher sind.)

Um mit diesem Apparat eine Fluorbestimmung auszuführen, verfährt man in folgender Weise. Durch Heben des Niveaurohres füllt man die Bürette bis zum Nullpunkt mit Quecksilber, klemmt dann den Verbindungsschlauch bei *h* ab, so dass sich der Quecksilberspiegel nicht mehr ändern kann, und giesst concentrirte Schwefelsäure auf bis zur Marke *g*. Hierauf setzt man das Kölbchen *A* — in welchem sich bereits die fein gepulverte Substanz befindet, gut gemischt mit der 20fachen Menge ausgeglühten feinen Quarzsandes — auf die Bürette, giesst in die Glocke *f* soviel Quecksilber, dass der Schliff davon bedeckt ist, und überlässt den ganzen Apparat etwa $\frac{1}{4}$ Stunde sich selbst, damit er wieder genau Zimmertemperatur annimmt, die er möglicher Weise durch Berührung mit der Hand verloren hatte

Während dieser Zeit notirt man die Temperatur, welche man an einem neben dem Apparat hängenden Thermometer abliest, und den herrschenden Barometerstand. Nach Verlauf der angegebenen Zeit lässt man aus einer Pipette 50 cc concentrirte Schwefelsäure in das Kölbchen *A* fliessen, setzt den Stopfen *d* auf und füllt in die Glocke *c* Quecksilber, genau wie dies vorher bei *f* geschehen war. Bis zum Aufsetzen des Stopfens hat man sich zu hüten, dass man nicht etwa *A* durch Berühren oder dergl. erwärmt. Um später ein Ueberschäumen in die Bürette zu vermeiden, darf die Kugel *b* nur bis zur Hälfte gefüllt sein.

Nachdem in der angegebenen Weise der Apparat beschickt ist, schreitet man zur Entwickelung des Fluorsiliciums. Man entfernt die Klemmschraube bei *h*, stellt auf diese Weise in *A* einen luftverdünnten Raum her und erwärmt die Kugel *b* mit einer kleinen Flamme nach und nach bis zum beginnenden Sieden der Schwefelsäure. In Folge der Entwickelung sinkt natürlich die Quecksilbersäule in *B*, während die darüber befindliche Schicht Schwefelsäure die Glaswand benetzt und so eine Garantie für absoluten Ausschluss jeder Feuchtigkeit gewährt. Durch Reguliren des Niveaurohres erhält man im Apparat immer 10 – 15 cm Unterdruck, auch schwenkt man den Inhalt des Kölbchens öfter durch schwaches Bewegen des ganzen Stativs. Man erhitzt die Kugel *b* so, dass man nach etwa 20 Minuten den Kochpunkt der Schwefelsäure erreicht hat; sobald diese anfängt, voll zu sieden, ist die Zersetzung beendet: Die Glaswand wird leicht benetzt, die Säure zeigt keinen Schaum mehr, und der Quarz setzt sich darin rasch zu Boden

Man lässt nun den Apparat auf Zimmertemperatur erkalten, was reichlich 2 Stunden erfordert; währenddem beseitigt man von Zeit zu Zeit den Unterdruck durch Heben des Niveaurohres *C*.

Nach völligem Erkalten werden die nöthigen Ablesungen gemacht. Man bringt mittelst des Niveaurohres beide Quecksilberspiegel in eine Horizontale und liest an der Bürette ab. War der Meniscus vor Beginn des Versuches genau auf den Nullpunkt eingestellt worden, so bezeichnet sein neuer Stand direct das entwickelte Gasvolumen. Ferner notirt man die Höhe der über dem Quecksilber stehenden Schicht Schwefelsäure, deren Druck von dem ebenfalls zu notirenden Barometerstand in Abrechnung zu bringen ist, sowie die Zimmertemperatur. Mit Hülfe dieser Daten reducirt man das Volumen des entwickelten Fluorsiliciums auf 0° C. und 760 mm Druck. In der Regel werden sich während der Versuchsdauer weder Temperatur, noch Luftdruck ändern, andernfalls hat man zu berücksichtigen, dass die diesbezügliche Correction sich nicht nur auf das entwickelte Fluorsilicium, sondern auf

den gesammten Gasinhalt des Apparates zu erstrecken hat, $SiFl_4$ + Luft. Das Volumen der letzteren braucht nur annähernd bekannt zu sein, da der ganze Correctionswerth selten mehr als wenige $^1/_{10}$ cc beträgt.

Berechnet man nun ohne Weiteres den Fluorgehalt, so findet man zu niedrige Resultate, indem die concentrirte Schwefelsäure etwas Fluorsilicium absorbirt. Bei den oben angegebenen Mengen Säure beträgt dies 1,4 cc als Mittel mehrerer Versuche (s. d. Beleganalysen). Diesen Betrag von 1,4 cc hat man zu dem reducirten Gasvolumen zu addiren, ehe man die Berechnung ausführt. 1 cc Fluorsilicium, bei 0° C. und 760 mm Druck gemessen, enthält 3,4361 mg Fluor (*log* = 0,53606).

Die zu den Versuchen dienende Schwefelsäure wird, wie bereits erwähnt, hergestellt, indem man die concentrirte Säure des Laboratoriums in einer Porzellanschale mit Schwefelblumen erhitzt, sie dann vom geschmolzenen Schwefel abgiesst und auf $^2/_3$ ihres Volumens eindampft.

Um den Apparat zu reinigen, hebt man das Kölbchen *A* ab und ersetzt es durch einen Kork mit durchgestecktem heberförmigem Glasrohr. Hebt man jetzt das Niveaurohr *C*, so kann man leicht Gas und Schwefelsäure völlig aus der Bürette entfernen. Darauf klemmt man den Verbindungsschlauch bei *h* ab, so dass das Quecksilber nicht wieder zurückfliessen kann, und hat die Bürette zum nächsten Versuch fertig. Das Kölbchen wird mit Wasser ausgespült und gut getrocknet.

Beleganalysen.

I.

Verwendet 0,4461 g $CaFl_2$.
Temperatur zu Anfang des Versuchs $t_1 = 21°$ C.
Temperatur zu Ende des Versuchs $t_2 = 21°$ C.
Barometerstände $B_1 = B_2 = 755{,}6$ mm.

Der Druck der Schwefelsäureschicht, in mm Quecksilbersäule ausgedrückt, betrug $s = 5{,}4$ mm,

folglich Gasdruck $b = B - s = 750{,}2$ mm.
Abgelesenes Gasvolumen $V = 67{,}8$ cc.
Reducirtes Gasvolumen $v = 62{,}13$ cc.
Berechnet . . . . . 63,25 cc.
Differenz = — 1,12 cc $SiFl_4 = 3{,}8$ mg Fl.

II.

Angewandt 0,4823 g $CaFl_2$.

$t_1 = t_2 = 20{,}5^0$ C.

$B_1 = B_2 = 757{,}0$ mm

$s = \quad 5{,}4 \quad$ „

$b = 751{,}6$ mm.

Abgelesenes Gasvolumen $V = 72{,}8$ cc

Reducirtes Gasvolumen $v = 66{,}96$ cc

Berechnet . . . . . 68,38 cc

Differenz = — 1,42 cc $SiFl_4 = 4{,}8$ mg Fl.

III.

Angewandt 0,2155 g $CaFl_2$.

$t_1 = 20{,}5^0$, $t_2 = 20{,}0^0$.

$B_1 = B_2 = 759{,}6$ mm

$s = \quad 5{,}4 \quad$ „

$b = 754{,}2$ mm.

Abgelesenes Gasvolumen $V = \quad 31{,}5$ cc

Correction . . . . . = + 0,14 cc

Corrigirtes Volumen $V_1 = \quad 31{,}64.$

Reducirtes Volumen $v = \quad 29{,}20.$

Berechnet . . . . . 30,55.

Differenz = 1,35 cc $SiFl_4 = 4{,}6$ mg Fl.

IV.

Angewandt 0,5749 g $CaFl_2$.

$t_1 = t_2 = 19{,}7^0$ C.

$B_1 = B_2 = 758{,}5$ mm

$s = \quad 5{,}4 \quad$ „

$b = 753{,}1$ mm.

Abgelesenes Gasvolumen $V = 86{,}4$ cc.

Reducirtes Gasvolumen $v = 79{,}85$ cc.

Berechnet . . . . . 81,51 cc.

Differenz = — 1,66 cc $SiFl_4 = 5{,}7$ mg Fl.

V.

Angewandt 0,5710 g $CaFl_2$.

$t_1 = 19{,}5^0$, $t_2 = 19{,}0^0$.

$B_1 = B_2 = 762{,}0$ mm

$s = \quad 5{,}4 \quad$ „

$b = 756{,}6$ mm.

Abgelesenes Gasvolumen	$V =$	85,20 cc.
Correction	$=$	+ 0,24 cc.
Corrigirtes Volumen	$V_1 =$	85,44 cc.
Beducirtes Volumen	$v =$	79,39 cc.
Berechnet		80,96 cc.
Differenz = - 1,57 cc	$SiFl_4 =$	5,4 mg *Fl.*

Die nach Vorstehendem bei so verschiedenen Gasmengen, 30—80 cc, beobachteten ziemlich constanten Verluste von 1,12—1,66 cc, entsprechend 3,8—5,7 mg Fluor, finden ihre einfache Erklärung in der Annahme, dass die bei den Verlusten immer in gleicher Menge angewandte Schwefelsäure jenes fehlende Quantum Fluorsilicium absorbirt. Dass diese Zahlen nicht absolut übereinstimmen, liegt in den unvermeidlichen Versuchsfehlern. Legt man der Berechnung den angegebenen Correctionswerth von + 1,4 cc zu Grunde, so ergeben sich folgende Fluorgehalte:

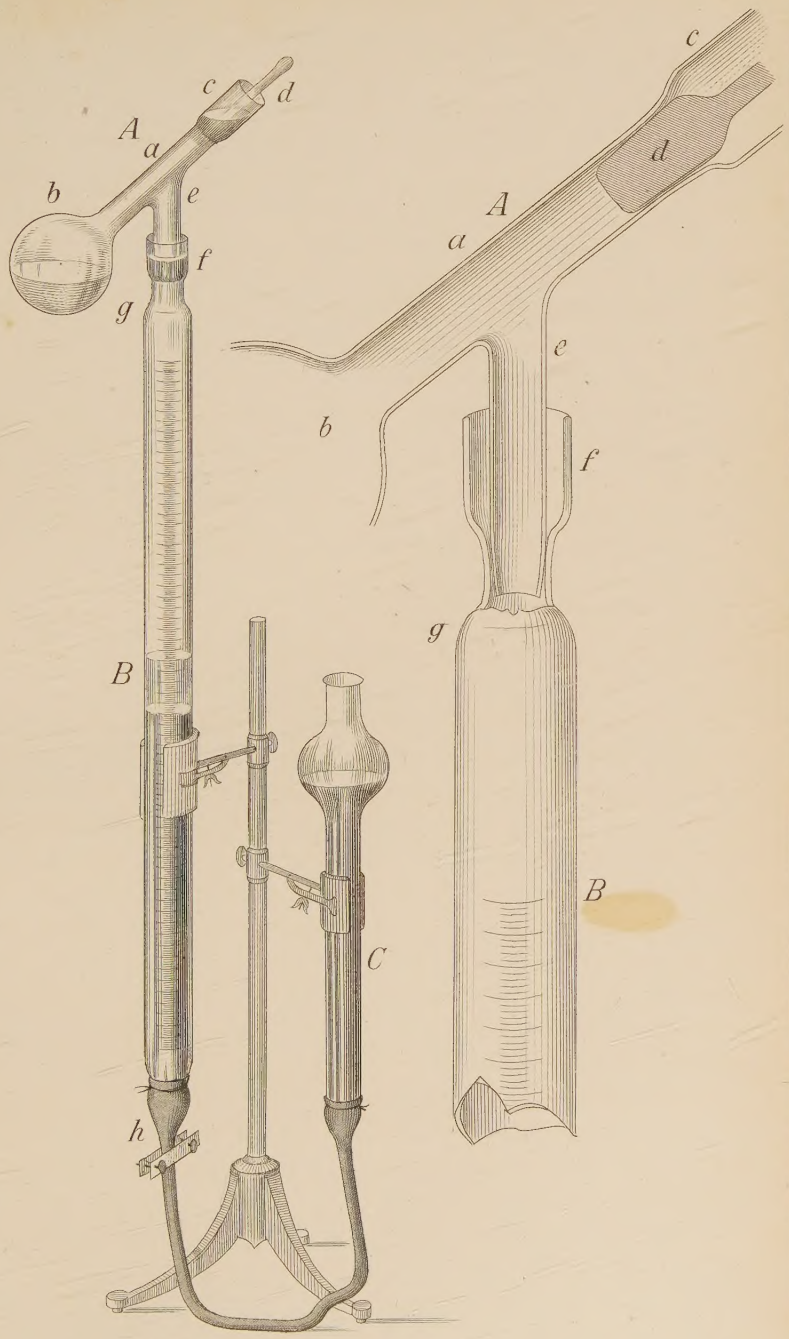
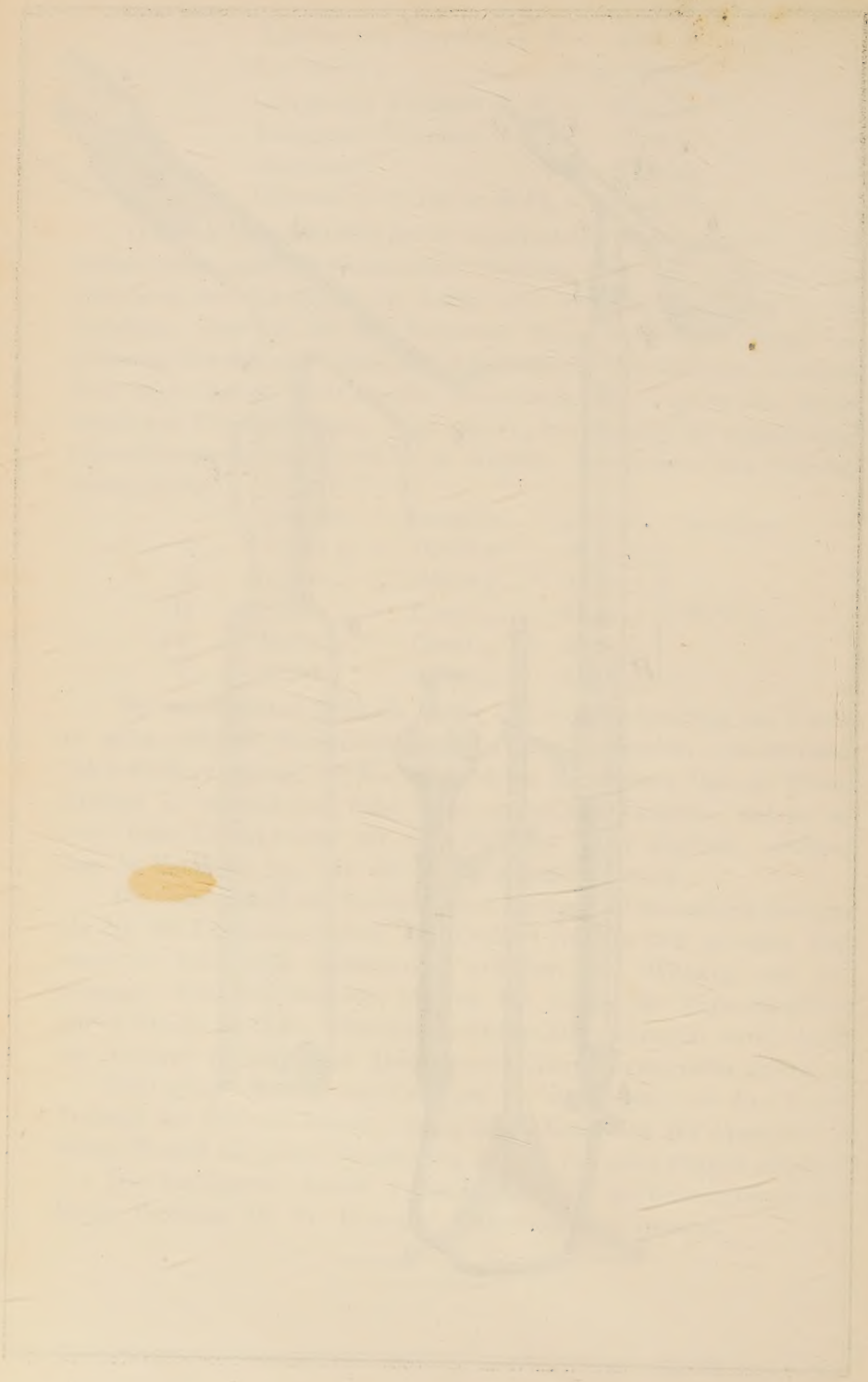
	gefunden:	berechnet:	gefunden:	berechnet:
I.	0,2183 g	0,2173 g	48,93 %	48,72 %
II.	0,2349 „	0,2350 „	48,70 „	
III.	0,1051 „	0,1050 „	48,79 „	
IV.	0,2792 „	0,2801 „	48,56 „	
V.	0,2776 „	0,2782 „	48,62 „	

Die beschriebene Methode eignet sich zur Bestimmung des Fluors in allen solchen Substanzen, welche von kochender, concentrirter Schwefelsäure zerlegt werden, ohne dabei ein anderes Gas als Fluorsilicium zu entwickeln. Sehr leicht zersetzbare Fluoride, welche bereits beim Uebergiessen mit Schwefelsäure Fluor abgeben, schliesst man in Patronen ein, wie dies S. 24 angegeben wurde.

Die Genauigkeit der beschriebenen Methode ist keinesfalls geringer als die der Fresenius'schen, der Vortheil liegt in dem geringen Aufwand an Zeit. Eine Bestimmung erfordert incl. Wägung und Ablesungen etwa drei Stunden; hiervon hat jedoch der Experimentator nur ½ Stunde zu thun, während die übrige Zeit gebraucht wird, damit der Apparat vor und nach dem Versuch Zimmertemperatur annimmt.

Sind grosse Massen von Analysen zu bewältigen, wie dies in der Technik der Fall sein könnte, so ist durch Einstellen des Apparates in kaltes Wasser die ganze Bestimmung in Zeit von einer Stunde möglich.

Die vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Laboratorium des Herrn Professor Dr. W. Hempel, Polytechnikum Dresden.


c
d
A
a
b
e
f
g
B
C
h
c
d
A
a
e
b
f
g
B